

# 局所体積分率を用いた正則溶液モデルによる 極性分子を含む混合物の気液平衡の相関

小渕茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻)  
石毛健二 (理工学研究科環境共生系専攻)  
米澤節子 (九州大学大学院工学研究院化学工学部門)  
福地賢治 (宇部高専物質工学科)  
荒井康彦 (九州大学名誉教授)

## Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing Polar Molecules by Regular Solution Model with Local Volume Fraction

Shigetoshi KOBUCHI, Kenji ISHIGE

(Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering,  
Yamaguchi University)

Setsuko YONEZAWA (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)

Kenji FUKUCHI (Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

The regular solution model (the Hildebrand-Scatchard equation) coupled with the Flory-Huggins equation has been extended by using the local volume fraction of Wilson to be applicable to correlate vapor-liquid equilibria (VLE) of polar mixtures. The extended regular solution model with the local volume fraction (RSM-L) has been applied to ethanol + hydrocarbon binary mixtures in a previous study and it is found that the model can be correlate VLE of the mixtures. In this study, as a continuation, RSM-L is adopted to correlate VLE of other polar binary mixtures containing ethers, ketones and water and its applicability is examined and discussed.

**Key Words** : regular solution model, local volume fraction, activity coefficient,  
vapor-liquid equilibrium, polar substance

### 1. はじめに

気液平衡は、分離装置の設計に重要な基礎的知見であり、種々の混合物について測定値が報告されている。プロセス設計においては、これらの測定値の相関法や、測定値が報告されていない混合物については推算法が必要とされる。その際、液相の活量係数をいかに表現するかが問題となり、これまでも多くの活量係数式が報告されている。著者らは、物理的イメージが明確で、純物質の溶解度パラメータと液体モル体積より活量係数を求めることができる正則溶液モデルを極性物質まで拡張することを試みている。前報<sup>1)</sup>では正則溶液モデル<sup>2)</sup>に局所体積分率を導入した拡張

正則溶液モデルを提案し、エタノール+炭化水素系の定圧気液平衡が相関可能であることを報告した。そこで、ここでは他の極性分子として、エーテル、ケトンおよび水を含む2成分系を取り上げ、本モデルの適用性を検討した。

### 2. 活量係数式

前報<sup>1)</sup>で提案した拡張正則溶液モデル(RSM-L)より、モル過剰 Gibbs エネルギーと活量係数は、次式のように得られる。

$$g^E = \left( \sum_i x_i v_i \right) \left( \frac{1}{2} \sum_i \sum_j A_{ij} \phi_i^L \phi_j^L \right) + RT \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i^L}{x_i} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \gamma_1(A_{12}) + \ln \gamma_1(n_{12}) + \ln \gamma_1(W) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ v_1 \left( 1 + \frac{x_2 \phi_2^L}{x_1 \phi_1} A_{12} \right) - v_2 \frac{\phi_2^L}{\phi_2} A_{21} \right\} \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad + 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_2 \phi_1^L \phi_2^L \quad (2) \\ &\quad - \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \ln \gamma_2(A_{12}) + \ln \gamma_2(n_{12}) + \ln \gamma_2(W) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ v_2 \left( 1 + \frac{x_1 \phi_2^L}{x_2 \phi_2} A_{21} \right) - v_1 \frac{\phi_1^L}{\phi_1} A_{12} \right\} \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad - 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_1 \phi_1^L \phi_2^L \quad (3) \\ &\quad - \ln(A_{21} x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned}$$

ここで、局所体積分率 $\phi^L$ と体積分率 $\phi$ は、それぞれ次式で与えられる。

$$\phi_1^L = \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{12}}, \quad \phi_2^L = \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{21}} \quad (4)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (5)$$

さらに、相互作用項 $A_{12}$ と Wilson パラメータ $A_{12}$ および $A_{21}$ は、次式となる。

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2, \quad l_{12} = m_{12} + n_{12} (x_1 - x_2) \quad (6)$$

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right] \quad (7)$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ -\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right] \quad (8)$$

### 3. 分子対エネルギー

式(2)および式(3)より活量係数を求めるためには、式(7)および式(8)の分子対エネルギー $\lambda$ の値が必要とされる。分子間引力に基づく液体の凝集エネルギーを $-E$ とすると、配位数を $z$ として $\lambda = (2/z)E$ と近似される<sup>3)</sup>。一方、溶解度パラメータの定義は $\delta = (-E/v)^{0.5}$ であり、これらの関係より次式が導かれる。

$$\lambda_{11} = -(2/z)v_1 \delta_1^2 \quad (9)$$

$$\lambda_{22} = -(2/z)v_2 \delta_2^2 \quad (10)$$

さらに、異種分子対に対しては幾何平均則に

相互作用パラメータを導入し、次式で求める。

$$\begin{aligned} \lambda_{12} &= \lambda_{21} = -(1 - \varepsilon_{12})(\lambda_{11} \lambda_{22})^{0.5} \quad (11) \\ &= -(1 - \varepsilon_{12})(2/z)(v_1 v_2)^{0.5} \delta_1 \delta_2 \end{aligned}$$

### 4. モル体積と溶解度パラメータ

上述の手法で活量係数を算出するためには、モル体積 $v$ と溶解度パラメータ $\delta$ が必要とされる。与えられた温度 $t$ でのモル体積は、次式で得られる<sup>4)</sup>。

$$v_t = v_{25} + \beta(t - 25), \quad \beta = \frac{v_b - v_{25}}{t_b - 25} \quad (12)$$

ここで、 $v_b$ は標準沸点 $t_b$  [°C]におけるモル体積で、Le Bas<sup>5)</sup>の加算法で小さな分子を除いて推算できる。さらに、温度 $t$ での溶解度パラメータは次のようにして求めることができる<sup>6)</sup>。

$$\delta_t = \frac{v_{25}}{v_t} \delta_{25} \quad (13)$$

この計算で必要とされる25°Cのモル体積および溶解度パラメータは、Fedors<sup>7)</sup>のグループ寄与法で推算できる。

式(2)~式(13)より活量係数を求めることができる。グループ寄与法に基づいているため、分子構造の知見よりパラメータを推算でき、異種分子間相互作用パラメータ $m_{12}$ 、 $n_{12}$ および $\varepsilon_{12}$ と配位数 $z$ が未知パラメータとなる。

### 5. 気液平衡の相関

#### 5.1 基礎式

十分低圧で、気相が理想気体で近似できる場合、気液平衡関係は次式で求められる。

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^\circ / p, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2^\circ / p \quad (14)$$

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (15)$$

ここで、 $x$ は液相モル分率、 $y$ は気相モル分率であり、 $p$ は全圧である。なお、 $p^\circ$ は純物質の蒸気圧で、Antoine式などで算出できる。したがって、式(2)および式(3)より活量係数 $\gamma_1$ と $\gamma_2$ を求めると、気液平衡関係を計算することができる。

#### 5.2 エタノール+炭化水素系

前報<sup>1)</sup>では本モデルの適用性を検討するため、エタノール+炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、

トルエン) 2 成分系の定圧気液平衡の相関を試みた。その結果、 $n_{12} = 0$  としてほぼ良好な相関結果が得られた。なお、配位数はパラフィン系で  $z = 4$ 、その他では  $z = 10$  となった。ただし、正則溶液モデルに指数型混合則を導入したモデル (RSM- $\alpha$ )<sup>8)</sup> に比べると、パラフィン系でやや精度が劣ることが示された。

ここでは、さらに他の極性分子 (エーテル、ケトン、水) を含む 2 成分系へ適用し、本モデル (RSM-L) の有用性を検討した。計算に用いた純物質の基本物性値を Table 1 にまとめて示す<sup>9)</sup>。なお相関に用いた気液平衡データは文献より引用したが、その出典は前報<sup>9)</sup> を参照されたい。

Table 1 Physical properties of pure substances<sup>9)</sup>

Substance	$v_{25}$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$v_b$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$\delta_{25}$ [(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]	$t_b$ [°C]	Constants of Antoine's equation*		
					A	B	C
2-Methylbutane	115.6	118.4	14.0	27.852	5.93330	1029.602	38.856
Pentane	115.3	118.4	14.5	36.068	5.99028	1071.187	40.384
2-Methylpentane	131.7	140.6	14.4	60.271	5.99479	1152.210	44.579
3-Methylpentane	131.7	140.6	14.4	63.282	5.99139	1162.069	44.870
Hexane	131.4	140.6	14.9	68.740	6.01098	1176.102	48.251
Heptane	147.5	162.8	15.2	98.423	6.02701	1267.592	56.354
2,3-Dimethylpentane	148.1	162.8	14.4	89.783	5.98293	1240.404	51.056
Octane	163.6	185.0	15.5	125.665	6.04394	1351.938	64.030
2,2,4-Trimethylpentane	163.4	185.0	14.3	99.238	5.92751	1252.340	53.060
Cyclohexane	112.6	118.2	16.5	80.731	6.00569	1223.273	48.061
Benzene	90.4	96.0	18.8	80.090	6.01905	1204.637	53.081
Toluene	104.9	118.2	18.7	110.622	6.08436	1347.620	53.363
Diethyl ether	103.0	106.1	14.8	34.434	6.04920	1061.391	45.090
Methyl <i>t</i> -butyl ether	118.6	129.4	14.1	55.17	6.070343	1158.912	43.200
Ethyl <i>t</i> -butyl ether	134.7	151.6	14.6	72.71	6.073724	1206.874	49.190
<i>t</i> -Amyl methyl ether	134.7	151.6	14.6	86.24	6.067822	1256.258	50.100
Diisopropyl ether	135.8	151.6	14.6	68.339	5.97081	1137.408	54.634
Dibutyl ether	167.4	196.0	15.9	140.295	5.92274	1298.256	82.006
Acetone	74.0	77.6	18.6	56.067	6.25017	1214.208	43.148
Methyl ethyl ketone	93.9	96.2	18.4	79.583	6.18397	1258.940	51.425
Diethyl ketone	110.0	118.4	18.3	101.960	6.14570	1307.941	59.182
Methyl propyl ketone	110.0	118.4	18.3	102.261	6.13931	1309.629	58.585
Methyl isopropyl ketone	110.3	118.4	17.8	94.333	6.09024	1265.595	57.631
Methyl isobutyl ketone	126.4	140.6	17.8	116.183	5.81291	1176.833	80.225
Methanol	40.7	42.8	28.2	64.511	7.24693	1605.615	31.317
Ethanol	59.6	62.5	25.7	78.229	7.24222	1595.811	46.702
1-Propanol	75.7	81.4	24.2	97.153	6.87065	1438.587	74.598
2-Propanol	76.0	81.4	23.7	82.244	6.86634	1360.183	75.557
1-Butanol	91.8	103.6	23.2	117.731	6.54068	1335.028	96.496
2-Butanol	92.1	103.6	22.7	99.515	6.35079	1169.924	103.413
Water	18.1	18.8	47.9	100.001	7.06252	1650.270	46.804

$$*\log p^\circ [\text{kPa}] = A - \{B / (T[\text{K}] - C)\}$$

### 5.3 エーテルを含む2成分系

エーテルを含む14系の2成分系(炭化水素、アルコールとの2成分系)の定圧気液平衡を相関した。その結果をTable 2に示し、RSM- $\alpha$ の相関結果と比較した。その一例をFig. 1に図示する。ここで検討したエーテル14系については、いずれの系も $z=10, n_{12}=0$ で相関で

きた。相関精度は、Table 2に見られるように、RSM- $\alpha$ とほぼ同等である。ただしMTBE+オクタン系では、気相組成についてRSM- $\alpha$ より若干精度が劣るようである。また、 $m_{12}$ および $\varepsilon_{12}$ の値については全体的に0に近い小さな値であるが、それらについて何らかの傾向を見出すのは、困難のようである。

Table 2 Correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing ethers (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	RSM-L ( $z=10, n_{12}=0$ )				RSM- $\alpha$ <sup>9)</sup>	
	$m_{12}$	$\varepsilon_{12}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$
Diethyl ether + 2-Methylbutane	0.0396	-0.1132	0.7	0.1	0.4	0.1
Diethyl ether + Pentane	-0.0052	0.1115	3.4	0.1	3.3	0.1
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane	-0.0047	0.0833	0.5	0.1	0.3	0.1
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 3-Methylpentane	-0.0082	0.1000	0.4	0.1	0.4	0.2
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,3-Dimethylpentane	0.0430	-0.1172	1.0	0.2	1.0	0.5
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Octane	-0.0030	0.0402	3.1	1.2	0.7	2.2
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,2,4-Trimethylpentane	-0.0124	0.1671	1.4	0.4	1.0	0.8
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Methanol	-0.0574	-0.2762	3.3	0.4	3.3	0.4
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane	-0.0048	0.0601	0.3	0.1	0.2	0.1
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + Ethanol	-0.0999	-0.1280	2.1	0.3	1.2	0.8
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2-Methylpentane	0.0045	0.0107	1.3	0.0	1.3	0.2
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 3-Methylpentane	0.0079	-0.0064	0.5	0.1	0.5	0.1
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2,3-Dimethylpentane	0	0.0380	0.2	0.1	0.2	0.1
Diisopropyl ether + 2,3-Dimethylpentane	-0.0192	0.1612	0.7	0.1	0.9	0.2

$$* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}|}{y_{1, \text{exp}}}, \quad ** \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

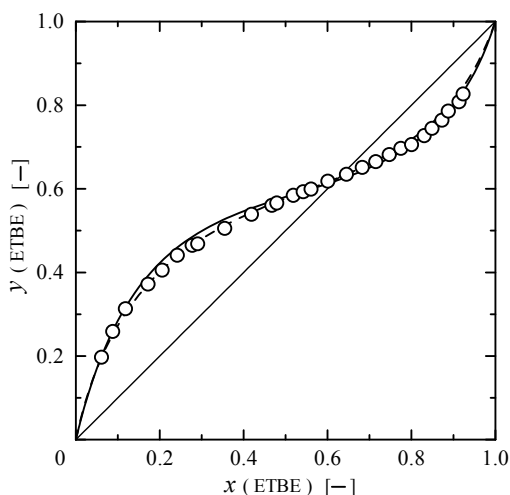


Fig. 1 Correlation of vapor-liquid equilibria for ethyl *t*-butyl ether (1) + ethanol (2) at 101.3 kPa. Experimental: (○); Correlations: ( — ) RSM-L; ( - - - ) RSM- $\alpha$

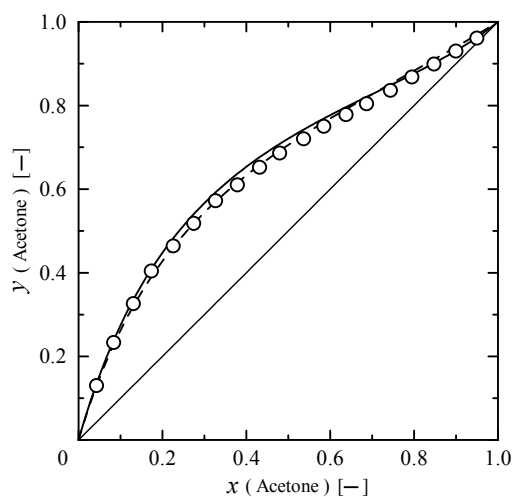
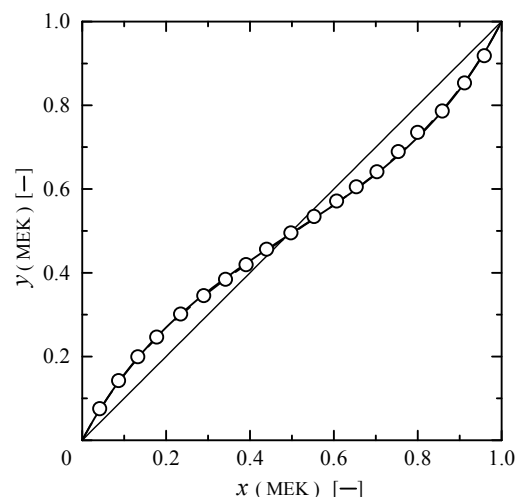
### 5.4 ケトンを含む2成分系

ケトンを含む21系の2成分系(炭化水素、エーテル、アルコールとの2成分系)の定圧気液平衡を相関し、その結果をTable 3に示す。また、RSM- $\alpha$ の相関結果と比較した。Fig. 2およびFig. 3にいくつかの例を示す。ここで検討したケトン21系についても、 $z=10, n_{12}=0$ で相関できた。相関精度はいくつかの系でRSM- $\alpha$ より若干劣るようである。たとえば、アセトン+ヘキサン系、アセトン+エタノール系、MEK+ヘプタン系、MEK+トルエン系、ジエチルケトン+1-ブタノール系、メチルイソブチルケトン+シクロヘキサン系やメチルイソブチルケトン+2-プロパノール系などである。全体的な評価としては、RSM- $\alpha$ の相関精度のほうが優れていると言える。アセトン系では $m_{12}$ の値が負になる傾向が見られるが、ケトン系全体については、傾向が得られないようである。

Table 3 Correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing ketones (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	RSM-L ( $z=10, n_{12}=0$ )				RSM- $\alpha$ <sup>9)</sup>	
	$m_{12}$	$\varepsilon_{12}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$
Acetone + Hexane	-0.0352	0.9787	2.9	0.4	1.0	0.4
Acetone + Benzene	-0.0193	0.3214	0.3	0.1	0.2	0.1
Acetone + Dibutyl ether	-0.0162	0.4501	0.8	0.4	0.8	1.4
Acetone + Methanol	-0.0391	-0.0723	0.8	0.1	0.5	0.2
Acetone + Ethanol	-0.0530	0.0816	3.0	0.3	1.3	0.6
Methyl ethyl ketone + Heptane	-0.0417	0.6710	2.8	0.3	1.5	0.4
Methyl ethyl ketone + Cyclohexane	-0.0038	0.2567	2.4	0.3	2.1	0.3
Methyl ethyl ketone + Benzene	0.0238	-0.0565	0.8	0.1	0.5	0.1
Methyl ethyl ketone + Toluene	0.0157	0.0069	2.0	0.4	1.4	0.3
Methyl ethyl ketone + Ethanol	-0.0319	0.0476	0.7	0.1	0.5	0.1
Methyl ethyl ketone + 1-Propanol	-0.0412	0.2218	1.0	0.1	0.7	0.1
Methyl ethyl ketone + 2-Propanol	-0.0293	0.1553	0.4	0.1	0.3	0.1
Diethyl ketone + 2-Propanol	0.0029	-0.0515	1.4	0.4	0.8	0.7
Diethyl ketone + 1-Butanol	-0.0282	0.1311	2.1	0.5	1.2	1.0
Methyl propyl ketone + 2-Propanol	-0.0070	-0.0198	2.1	0.0	2.3	0.2
Methyl isopropyl ketone + Octane	-0.0249	0.5009	1.3	0.3	0.5	0.7
Methyl isopropyl ketone + Cyclohexane	0.0909	-0.1332	0.4	0.1	0.5	0.1
Methyl isobutyl ketone + Cyclohexane	0.0661	-0.1090	4.3	0.7	2.6	0.7
Methyl isobutyl ketone + 2-Propanol	0.0086	-0.0824	3.3	0.2	2.3	0.5
Methyl isobutyl ketone + 1-Butanol	-0.0313	0.0751	0.6	0.3	0.5	0.4
Methyl isobutyl ketone + 2-Butanol	-0.0198	0.0457	0.7	0.4	0.5	0.5

$$* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}|}{y_{1, \text{exp}}}, \quad ** \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Fig. 2 Correlation of vapor-liquid equilibria for acetone (1) + ethanol (2) at 101.3 kPa. Experimental: (○); Correlations: (—) RSM-L; (-----) RSM- $\alpha$ Fig. 3 Correlation of vapor-liquid equilibria for methyl ethyl ketone (1) + ethanol (2) at 101.3 kPa. Experimental: (○); Correlations: (—) RSM-L; (-----) RSM- $\alpha$

## 5.5 水を含む 2 成分系

水を含む 5 系の 2 成分系（ケトン、アルコールとの 2 成分系）の定圧気液平衡を相関した。その結果を Table 4 に示し、また、その一例を Fig. 4 に示す。水を含む 5 系についても、 $z=10, n_{12}=0$  で相関できた。相関精度を RSM- $\alpha$  と比べると、水+アセトン系、水+メタノール系、水+プロパノール系で精度が劣ることが示され、全体的に見ると RSM- $\alpha$ の方が良好な相関結果を与えるようである。また  $m_{12}$  と  $\varepsilon_{12}$  の値についての傾向を見出すのは、系の数が少ないこともあり、困難のようである。

## 6. まとめ

RSM-L を提案し、エーテル、ケトンおよび水を含む 2 成分系 VLE の相関を試みた。いずれの系でも、 $z=10$  および  $n_{12}=0$  で相関できた（前報<sup>1)</sup>のエタノール+パラフィン系では  $z=4, n_{12}=0$  であった）。ただし、相関精度は全体的に見て、RSM- $\alpha$ より若干劣ることが認められた。また  $m_{12}$  と  $\varepsilon_{12}$  の値について、傾向を見出すのは困難であった。今後、他の極性混合物への適用が望まれる。なお、拡張正則溶液モデル（RSM- $\alpha$ および RSM-L）の特徴と比較については、前報<sup>10)</sup>で解説した。

Table 4 Correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing water (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	RSM-L ( $z=10, n_{12}=0$ )				RSM- $\alpha$ <sup>9)</sup>	
	$m_{12}$	$\varepsilon_{12}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$
Water(1)+Acetone(2)	-0.4093	-0.0921	6.3	0.8	2.5	0.3
Water(1)+Methanol(2)	-0.1416	0.0177	3.2	0.2	2.0	0.3
Water(1)+Ethanol(2)	0.0598	-0.2377	2.3	0.2	2.0	0.2
Water(1)+1-Propanol(2)	0.3437	-0.3227	2.9	0.2	1.7	0.2
Water(1)+2-Propanol(2)	0.2327	-0.3049	2.6	0.3	2.4	0.2

$$* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{y_{1,\text{calc}} - y_{1,\text{exp}}}{y_{1,\text{exp}}} \right|, \quad ** \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

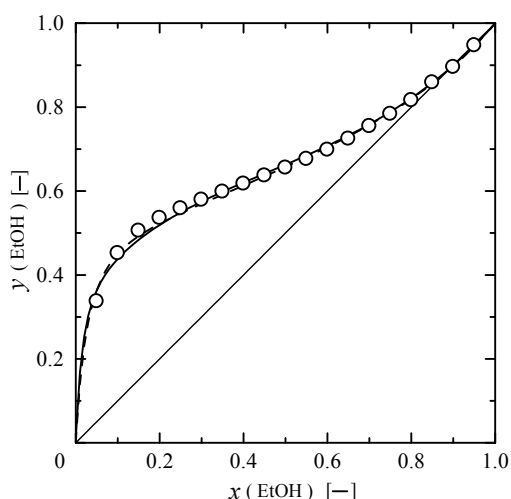


Fig. 4 Correlation of vapor-liquid equilibria for water (1) + ethanol (2) at 101.3 kPa. Experimental: (○); Correlations: (—) RSM-L; (----) RSM- $\alpha$

### 使用記号

$A$	= interaction parameter between term	[J·cm <sup>-3</sup> ]
$g$	= molar Gibbs energy	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$l$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$m$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$n$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$p$	= total pressure	[Pa]
$p^o$	= vapor pressure of pure component	[Pa]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$T$	= absolute temperature	[K]
$t$	= temperature	[°C]
$v$	= liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction of liquid phase	[-]
$y$	= mole fraction of vapor phase	[-]
$z$	= co-ordination number	[-]
$\gamma$	= liquid phase activity coefficient	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\varepsilon$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$\lambda$	= interaction energy due to attractive force	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\phi$	= volume fraction	[-]

## &lt;Subscript&gt;

- b = normal boiling point  
 calc = calculated value  
 exp = experimental data  
 1 = component 1  
 2 = component 2  
 25 = standard temperature (25°C)

## &lt;Superscript&gt;

- E = excess property  
 L = local quantity

## 参考文献

- 1) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "An Extended Regular Solution Model with Local Volume Fraction" Mem Fac Eng Yamaguchi Univ, Vol. 61, pp. 1-6, 2010
- 2) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, Regular and Related Solutions, Chap. 7(p.109), Van Nostrand Reinhold Co., New York, U. S. A., 1970
- 3) K. F. Wong, and C. A. Eckert, "Dilute Solution Behavior of Two Cyclic Anhydrides," Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 10, pp.20-23, 1971
- 4) S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi and Y. Arai, "Prediction of Liquid Molar Volumes by Additive Methods," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 38, pp. 870-872, 2005
- 5) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th ed. p. 4.33, McGraw-Hill, New York, U. S. A., 2001
- 6) 米澤節子, 小渕茂寿, 福地賢治, 下山裕介, 荒井康彦, "分子構造に基づく溶解度パラメータの推算法," 素材物性学雑誌, Vol. 19, pp. 25-27, 2006
- 7) R. F. Fedors, "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids," Polym. Eng. Sci., Vol. 14, pp. 147-154, 1974
- 8) S. Kobuchi, K. Ishizu, K. Honda, Y. Shimoyama, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Hydrocarbon Binary Systems Using Regular Solution Model with Exponent-Type Mixing Rule," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 42, pp. 636-639, 2009
- 9) 小渕茂寿, 本田克美, 渡辺徹, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "正則溶液モデルによる極性物質を含む 2 成分系気液平衡の相関," 分離技術, Vol.40, pp.250-259, 2010
- 10) 小渕茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "拡張正則溶液モデルによる気液平衡の相関," 分離技術, Vol.40, No. 6, 印刷中, 2010

(平成 22 年 10 月 27 日 受理)